

## 繊維製品のステインブロック処理

## 発明の分野

5 本発明は、繊維製品に、優れたステインブロック性、耐WAQE性（アルカリ処理後のステインブロック性）および耐黄変性を付与する処理に関する。本発明の方法はカーペット用として特に有用である。

## 関連技術

従来、繊維製品（例えば、カーペット）にステインブロック性を付与するために、種々の処理方法が提案されている。例えば、処理液のpHを低くし、繊維製品に処理液を適用し、繊維製品をスチーム加熱処理し、水洗し、脱水することからなる繊維製品の処理方法（以下、「Exhaust法」と呼ぶことがある。）が、提案されている。

Exhaust法を用いた繊維製品処理法は、米国特許第5,073,442号、米国特許第5,520,962号および米国特許第5,516,337号、国際公開WO98/50619号において、提案されている。

米国特許第5,073,442号は、フッ素化合物からなる撥水撥油剤と、ホルムアルデヒド縮合体と、アクリルポリマーとを用いて、Exhaust法を行う繊維製品の処理方法を開示している。米国特許第5,520,962号は、フッ素化合物とポリマーバインダーを用いてExhaust法を行うカーペットの処理方法を開示している。米国特許第5,516,337号は、フッ素系撥水撥油剤と、硫酸アルミニウム等の金属化合物を用いて、Exhaust法を行う繊維製品の処理方法を開示している。さらに、国際公開WO98/50619号は、フッ素系撥水撥油剤と、マグネシウム塩などの塩とを用いて、Exhaust法を行うカーペットの処理方法を開示している。

これらの方法に従ってExhaust法を行った場合に、十分なステインブロック性は得られていなかった。

## 発明の概要

本発明の目的は、E x h a u s t法を用いた場合に、ステインブロック性、耐WAQE性（アルカリ処理後のステインブロック性）および耐黄変性に優れる繊維製品を与えることにある。

本発明は、

（１）ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油からなるpH7以下の処理液を調製する工程、

（２）繊維製品に処理液を適用する工程、

（３）繊維製品をスチーム処理する工程、および

（４）繊維製品を水洗して脱水する工程

を有してなる処理繊維製品の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、上記方法によって得られる繊維製品、および上記方法において用いる処理液を提供する。

#### 発明の詳細な説明

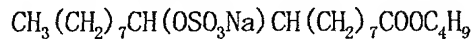
本発明において使用する手法は、ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油を含むpH未調整の処理液のpHを低くし、繊維製品に処理液を適用し、繊維製品を加熱処理し、水洗し、脱水することからなるE x h a u s t法である。

本発明の方法の工程（１）において、繊維製品に適用するための、ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油を含む処理液を調製する。ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油を含む処理液は、溶液またはエマルション、特に水性エマルションの形態であってよい。処理液は、一般に、ステインブロック剤、硫酸化ヒマシ油および水を混合することによって得られる。処理液のpHは7以下である。処理液のpHは、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、例えば2.5以下である。pHを低下させるには、酸、例えば、シトラコン酸水溶液、スルファミン酸水溶液などを処理液に添加すればよい。

ステインブロック剤は、フェノール／ホルムアルデヒド縮合体、アクリル系重合体、ならびにフェノール／ホルムアルデヒド縮合体とアクリル系重合体との混合物であることが好ましい。フェノール／ホルムアルデヒド縮合体の例は、スルホン化フェノール樹脂などである。アクリル系重合体の例は、メタクリル酸系ポ

リマー（例えば、メタクリル酸のホモポリマー、メタクリル酸のコポリマー、例示すれば、メタクリル酸／ブチルメタクリル酸コポリマー）などである。

硫酸化ヒマシ油は、主として（例えば、40重量%以上、特に60重量%以上で）、リシノール酸のグリセリドと硫酸とのエステルを含んでなる。硫酸化ヒマシ油は、一般に、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸のグリセリドと硫酸とのエステルをも含んでなる。硫酸化ヒマシ油は、例えば、次の式で示される化合物などである。



処理液は、塩、特に金属塩をも含んでもよい。塩は、例えば、1価または2価の金属の塩であってよい。塩の例は、LiCl、NaCl、NaBr、NaI、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、KCl、CsCl、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{HCOOLi}$ 、 $\text{HCOOK}$ 、 $\text{HCOONa}$ 、 $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ 、 $\text{HCOOCs}$ 、 $\text{HCOONH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 、 $(\text{HCOO})_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 $(\text{COOK})_2$ 、 $(\text{COONa})_2$ などである。

本発明の方法の工程（2）において、繊維製品に処理液を適用する。処理液は、従来既知の方法により被処理物（繊維製品）に適用することができる。処理液の適用は、浸漬、噴霧、塗布などにより行える。通常、処理液は、有機溶剤または水で希釈して、布（例えば、カーペット生地）あるいは糸（例えば、カーペット糸）あるいは原繊維に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着される。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。

被処理物と接触させる処理液におけるステインブロック剤の濃度は、0.05～20重量%、特に0.1～10重量%であってよい。処理液における硫酸化ヒマシ油の濃度は、0.01～20重量%、特に0.05～15重量%であってよい。

本発明の方法の工程（3）において、繊維製品を加熱処理する。加熱処理は、例えば、スチーム（例えば、80～110℃、特に90～110℃）を常圧で、

例えば10秒～30分間繊維製品にあてることによって行える。

本発明の方法の工程（4）において、繊維製品を水洗して、脱水する。加熱処理した繊維製品を少なくとも1回の水で洗浄する。次いで、過剰の水を除去するために、通常の脱水方法、例えば遠心分離、バキュームなどにより脱水する。

5 工程（4）の後に、繊維製品を乾燥させることができる。

本発明において、処理される物品は繊維製品であり、特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の方法は、洗剤溶液、ブラッシング（機械的）に対する優れた抵抗性を与えるので、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維および／またはポリエステル繊維からなるカーペットに対して好適に使用できる。

繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の方法に従ってカーペットを処理する場合に、繊維または糸を処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを処理してもよい。

#### 発明の好ましい形態

20 本発明の実施例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。実施例、比較例で用いた試験方法は次のとおりである。

#### ステインブロック（SB）性試験

AATCC Test Method 175-1993 に準じて行った。

25 ステインブロック剤処理済カーペット（10cm×10cm）を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に24時間保管した。Red 40（赤色染料）100mgを1Lの水に溶かし、これをクエン酸でpH2.8となるよう調整した。Red 40水溶液をカップで20ml計り取り、SB試験用のリングをカーペットの中央に置き、Red 40水溶液20mlをリングの中に流し込んだ。リング内でカップを5回上下させた。温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に24時間保管後、カーペットを十分水洗し、遠心脱水後、

100℃で15分間乾燥させた。カーペットのステインブロック性をAATCC Red 40ステインスケールを用いて目視判定した。SB性は、真っ赤に染色された状態から、全く染色されない状態に至るまでのレベルに対し、1点、2点、3点、4点、5点、6点、7点、8点、9点および10点の10段階で評価した。

#### 5 耐WAQE性試験

ラウリル硫酸ナトリウム7.4gに水を加えて全量が1000gになるように希釈した。pHが10になるように10%リン酸3ナトリウム水溶液を加えて調整した。この液にカーペット（10cm×10cm）を5分間浸漬させ、その後流水で10秒間洗浄し、遠心脱水でWPU25%として室温で風乾した。カーペットについて、上記のSB性試験を実施した。

#### 黄変性試験

AATCC Test Method 164-1992 に準じて行った。ステインブロック剤処理済カーペット（6cm×6cm）とコントロールリボンNo.1の色差を測定した。測定後、カーペットとコントロールリボンNo.1を湿度87.5%、温度40℃、NO<sub>2</sub> 500pphmに設定したテストチャンバー（株式会社山崎精機研究所）内に吊り下げ、4サイクル放置した。1サイクルはコントロールリボンNo.1のdEが16.5±1.5となる時間を事前に測定し決定した。4サイクル終了後、チャンバー内から取り出した。カーペットとコントロールリボンNo.1の色差を測定し、dEを算出すると同時に、AATCCグレイスケールを用いて目視判定した。目視判定による黄変性は、黄色に変色した状態から、全く変色しない状態に至るまでのレベルに対し、1、2、3、4、5の5段階で評価した。

#### 比較例 1

ステインブロック剤（フェノール／ホルムアルデヒド縮合体とポリメタクリル酸の重量比50：50の混合物）（以下、「A-4」と呼ぶ。）1g及び水を加えて全量が100gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。

この処理液に、水洗してWPU 約25%（WPU：wet pick up、カーペット100gに対して25gの液がのっている場合にWPU25%）に絞ったカーペットA（10cm×10cm、ナイロン6、カットパイル、密度32oz/yd<sup>2</sup>）を30秒間浸漬し、WPU300%と

なるように絞った。次にカーペットAのパイル面を上にした状態で常圧スチーマー処理（温度100～107℃）を60秒間行った。次に2Lの水で軽くリンスした後、遠心脱水を行いWPU約25%にした。最後に熱キュアを110℃で10分間行った。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験及び耐WAQE性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 比較例 2

ステインブロック剤A-4を1 g及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3 g添加し、水を加えて全量が100 gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。比較例1に準じてカーペットAにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験及び耐WAQE性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 実施例 1

ステインブロック剤A-4を1 g及び硫酸化ひまし油を0.1 g、0.25 g、0.5 gまたは1 g添加し、水を加えて全量が100 gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度はそれぞれ順に1 g/L、2.5 g/L、5 g/L、10 g/Lとなった。比較例1に準じてカーペットAにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験及び耐WAQE性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 実施例 2

ステインブロック剤A-4を1 g及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3 g加え、硫酸化ひまし油を0.1 g、0.25 g、0.5 g、1 g添加し、水を加えて全量が100 gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度はそれぞれ順に1 g/L、2.5 g/L、5 g/L、10 g/Lとなった。比較例1に準じてカーペットAにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験及び耐WAQE性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 比較例 3

ステインブロック剤A-4を1 g及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3 g添

加し、水を加えて全量が100 gになるように希釈した。このpHが1.8、2.0、2.3、4.0になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。比較例1に準じてカーペットAにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 5 実施例3

ステインブロック剤A-4を1 g 及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3 g と硫酸化ひまし油を1 g 添加し、水を加えて全量が100 g になるように希釈した。このpHが1.8、2.0、2.3、4.0になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度は10 g/Lとなった。比較例1に準じてカーペットAにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットAのSB性試験を実施した。結果を表1に示す。

表 1

カーペットA

ステイン ブロック 剤	pH	MgSO <sub>4</sub> [g/L]	硫酸化 ひまし 油 [g/L]	SB性評価 (AATCC)	WAQE処理後 のSB性評価 (AATCC)
比較例 1					
A-4	1.5	0	0	6	1
比較例 2					
A-4	1.5	3	0	7	2
実施例 1					
A-4	1.5	0	1	6	1
			2.5	6	1
			5	7	1
			10	8	2
実施例 2					
A-4	1.5	3	1	8	3
			2.5	9	3
			5	10	4
			10	10	8
比較例 3					
A-4	1.8	3	0	4	
	2.0			4	
	2.3			3	
	4.0			2	
実施例 3					
A-4	1.8	3	10	10	
	2.0			10	
	2.3			10	
	4.0			8	

## 比較例 4

- 5        ステインブロック剤A-4を1 g 及び水を加えて全量が100 g になるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。この処理液に、水洗してWPU 約25% (WPU : wet pick up、カーペット100g に対して25gの液がのっている場合にWPU25%) に絞ったカーペットB (10 cm × 10 cm、ナイロン6、カットパイル、密度32oz/yd<sup>2</sup>) を30秒間浸漬し、
- 10        WPU300%となるように絞った。次にカーペットBのパイル面を上にした状態で常



圧スチーマー処理（温度100～107℃）を60秒間行った。次に2Lの水で軽くリンスした後、遠心脱水を行いWPU約25%にした。最後に熱キュアを110℃で10分間行った。次にステインブロック剤処理したカーペットBのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表2に示す。

#### 5 比較例 5

ステインブロック剤A-4を1g及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3g添加し、水を加えて全量が100gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。比較例4に準じてカーペットBにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットBのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表2に示す。

#### 実施例 4

ステインブロック剤A-4を1g及び硫酸化ひまし油を1g添加し、水を加えて全量が100gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度は10g/Lとなった。比較例4に準じてカーペットBにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットBのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表2に示す。

#### 実施例 5

ステインブロック剤A-4を1g及び金属塩である10%MgSO<sub>4</sub>水溶液を3g加え、硫酸化ひまし油を1g添加し、水を加えて全量が100gになるように希釈した。このpHが1.5になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度は10g/Lとなった。比較例4に準じてカーペットBにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットBのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表2に示す。

表 2

## カーペットB

ステイン ブロ ック剤	pH	MgSO <sub>4</sub> [g/L]	硫酸化 ひまし 油 [g/L]	SB性評価 (AATCC)	黄変性評価	
					AATCC	dE
比較例 4						
A-4	1.5	0	0	4	1	7.88
比較例 5						
A-4	1.5	3	0	5	2	7.41
実施例 4						
A-4	1.5	0	10	6	3	5.15
実施例 5						
A-4	1.5	3	10	9	4	4.87

## 比較例 6

ステインブロック剤A-4を1 g 及び水を加えて全量が100 g になるように希釈した。このpHが1.5または2.6になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。この処理液に、水洗してWPU 約25% (WPU: wet pick up、カーペット100gに対して25gの液がのっている場合にWPU25%) に絞ったカーペットC (10 cm×10 cm、ナイロン6、カットパイル、密度32oz/yd<sup>2</sup>) を30秒間浸漬し、WPU300%となるように絞った。次にカーペットBのパイル面を上にした状態で常圧スチーマー処理 (温度100～107℃) を60秒間行った。次に2 Lの水で軽くリンスした後、遠心脱水を行いWPU約25%にした。最後に熱キュアを110℃で10分間行った。次にステインブロック剤処理したカーペットCのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表3に示す。

## 実施例 6

ステインブロック剤A-4を1 g 及び有機酸金属塩である10%酢酸ナトリウム水溶液を10 g 加え、水を加えて全量が100 g になるように希釈した。このpHが1.5または2.6になるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の酢酸ナトリウム濃度は10 g/Lとなった。比較例6に準じてカーペットCにステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペットCのSB性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表3に示す。

## 実施例 7

ステインブロック剤 A-4 を 1 g と有機酸金属塩である 10% 酢酸ナトリウム水溶液を 10 g、硫酸化ひまし油を 1 g 加え、水を加えて全量が 100 g になるように希釈した。この pH が 1.5 または 2.6 になるように 10% スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。これにより処理液の硫酸化ひまし油濃度は 10 g/L となった。比較例 6 に準じてカーペット C にステインブロック剤を処理した。次にステインブロック剤処理したカーペット C の SB 性試験及び黄変性試験を実施した。結果を表 3 に示す。

表 3

カーペット C

ステイン ブロ ック剤	pH	酢酸 ナトリウム [g/L]	MgSO <sub>4</sub> [g/L]	硫酸化 ひまし油 [g/L]	SB性評価 (AATCC)	黄変性評価	
						AATCC	dE
比較例 6							
A-4	1.5	0	0	0	6	3	7.93
	2.6	0	0	0	3	1	9.54
実施例 6							
A-4	1.5	10	0	0	9	4	5.51
	2.6	10	0	0	8	3	7.17
実施例 7							
A-4	1.5	10	0	10	9	5	3.56
	2.6	10	0	10	9	5	2.66

## 発明の効果

本発明の方法によれば、優れたステインブロック性、耐 WAQE 性および耐黄変性が繊維製品に付与される。

## 請 求 の 範 囲

1. (1) ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油からなる pH 7 以下の  
処理液を調製する工程、

5 (2) 繊維製品に処理液を適用する工程、

(3) 繊維製品をスチーム処理する工程、および

(4) 繊維製品を水洗して脱水する工程

を有してなる処理繊維製品の製造方法。

2. 工程 (1) において処理液が塩をも含む請求項 1 に記載の方法。

3. 工程 (1) において処理液の pH が 4 以下である請求項 1 に記載の方法。

4. 請求項 1 に記載の方法により得られた繊維製品。

5. 請求項 1 に記載の方法により得られたカーペット。

6. カーペットがナイロン繊維、ポリプロピレン繊維および／またはポリエ  
ステル繊維からなる請求項 5 に記載のカーペット。

7. (1) ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油からなる pH 7 以下の  
処理液を調製する工程、

(2) 繊維製品に処理液を適用する工程、

(3) 繊維製品をスチーム処理する工程、および

(4) 繊維製品を水洗して脱水する工程

20 を有してなる処理繊維製品の製造方法において使用される処理液。

8. 処理液が塩をも含む請求項 7 に記載の処理液。

## 要 約 書

- 5 (1) ステインブロック剤および硫酸化ヒマシ油からなるpH7以下の処理液を調製する工程、(2) 繊維製品に処理液を適用する工程、(3) 繊維製品をスチーム処理する工程、および(4) 繊維製品を水洗して脱水する工程を有してなる処理繊維製品の製造方法によれば、優れたステインブロック性、耐WAQE性および耐黄変性を有する繊維製品が得られる。

200210-9265001